

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

D06M 11/58

A61L 31/12

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01102268. X

[43]公开日 2001 年 8 月 1 日

[11]公开号 CN 1306117A

[22]申请日 2001.1.20 [21]申请号 01102268. X  
[71]申请人 南京希科集团有限公司  
地址 210009 江苏省南京市云南北路 79 号  
[72]发明人 陈 文

[74]专利代理机构 北京市广友专利事务所  
代理人 王奎璇

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纳米银抗菌柔性材料及其制造方法和应用

[57]摘要

本发明公开了一种纳米银抗菌柔性材料,在柔性材料的基本单元之间 或基本单元之上附着有超微粒银,超微粒银的表面层是氧化银,核心为金属银,其粒径为 1~900 纳米。该柔性材料可以供人们日常生活使用,也可以治疗外伤患者的皮肤感染和治疗皮肤浅部真菌感染以及作为外科手术切口术后预防和治疗切口感染的功能性纱线。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1、一种纳米银抗菌柔性材料，其特征在于在柔性材料的基本单元之间或基本单元之上附着有超微粒银，超微粒银的表面层是氧化银，核心为金属银，其粒径为1～900纳米。

2、如权利要求1所述的纳米银抗菌柔性材料，其特征在于所述的柔性材料可以是合成纤维、天然纤维构成的织物、纱线或纺织品，也可以是纸或其它具有吸附性的合成或天然材料。

3、如权利要求2所述的纳米银抗菌柔性材料，其特征在于所述的天然纤维可以是棉、麻、丝、毛纤维和其它纤维，合成纤维可以是涤纶、腈纶、锦纶和其它纤维。

4、如权利要求1、2所述的纳米银抗菌柔性材料，其特征在于所述的柔性材料为无纺布，在无纺布的纱线之间之上附着有超微粒银，超微粒银的表面层是氧化银，核心为金属银，其粒径为1～900纳米。

5、如权利要求4所述的纳米银抗菌柔性材料，其特征在于在无纺布上还含有液体，液体量为无纺布重量的20～200%。

6、如权利要求5所述的纳米银抗菌柔性材料，其特征在于所述的液体为水、有机溶剂以及水和有机溶剂的混合物。

7、如权利要求1、2所述的纳米银抗菌柔性材料，其特征在于在柔性材料的基本单元之间或基本单元之上附着的超微粒银的量为2～200微克/厘米<sup>2</sup>。

8、一种纳米银抗菌柔性材料的制备方法，其特征在于包括浸轧整理液、轧干、烘燥等步骤，所述的浸轧整理液包括将排列整齐的柔性材料经导辊浸在处理液内，保持液面一定的高度，使柔性材料充分浸透。

9、如权利要求8所述的纳米银抗菌柔性材料的制备方法，其特征在于还包括在烘燥、制成产品后加入液体的步骤，加入的液体量为无纺布重量的20～200%。

10、如权利要求8所述的纳米银抗菌柔性材料的制备方法，其特征在于整理液含有（以200公斤柔性材料计）：

硝酸银      4～32    公斤，                      氨水      12～45    升，  
加水至1000升。

11、如权利要求10所述的纳米银抗菌柔性材料的制备方法，其特征

在于整理液还可以含有 1 ~ 25 公斤葡萄糖。

12、如权利要求 10 所述的纳米银抗菌柔性材料的制备方法，其特征在于整理液含有：（以 200 公斤柔性材料计）

硝酸银	4 ~ 32 公斤，	氨 水	12 ~ 45 升，
氢氧化钠	0.6 ~ 3.2 公斤，	葡萄糖	0.2 ~ 11 公斤，
硝 酸	0.1 ~ 0.6 升，	余量为水	总计 1000 升。

13、如权利要求 10 所述的纳米银抗菌柔性材料的制备方法，其特征在于将柔性材料浸轧整理液，轧液率为 40 ~ 90 %，然后在鼓风和抽风条件下用热风循环烘干，时间为 1 ~ 6 分钟，温度为 90 ~ 180 °C，并保证充足的氧气。

14、如权利要求 1、2 所述的纳米银抗菌柔性材料，其特征在于该柔性材料可以作为治疗烧烫伤的医用（外）材料和治疗外伤患者的皮肤感染和皮肤浅部真菌感染以及外科手术切口术后预防和治疗切口感染的材料。

15、如权利要求 1、2 所述的纳米银抗菌柔性材料，其特征在于该柔性材料可以作为日常生活用品。

## 说明书

## 纳米银抗菌柔性材料及其制造方法和应用

本发明是关于一种抗菌功能性柔性材料及其制造方法，更特别的，是关于一种纳米银抗菌柔性材料及其制造方法和应用。

功能性纺织品为本世纪八十年代由德国科学家首先提出，并迅速在发达国家得到响应，世界各国均投入了大量资金进行研究开发，至今在可移植于人体的医用功能性纱线上已有产品问世并应用于临床；但在非移植于人体的医用功能性纱线未见突破，主要原因在于界定该纱线的定义必须是以纱线为载体的，稳定性好的，对人体疾病超高效、长效、低毒的治疗和辅助治疗功能等等，决不是那种简单用药品浸涂撒上的那种概念，实质上是一种全新的新型“药布”。

在日本专利昭 54 - 151669 中，公开了一种杀菌性布，其将含有铜、银（平均粒径 6 微米）的化合物单独或混合物的树脂溶液处理纱线，使该溶液均匀涂附在纱线的表面后再织成杀菌性布，该产品可作胶靴的衬里，帆布鞋和袜子。

在日本“加工技术” vol. 17 NO7 报导中，用铜和硫化物处理腈纶纤维，得腈纶—硫化铜复合物，其对金葡萄球菌、大肠杆菌、枯草杆菌、皮肤丝状白癣菌有抑菌能力。

在中国发明专利 CN87100231A，题目为“抗菌防臭纤维纱线及制造方法”，公开日：1987 年 11 月 18 日中公开了一种抗菌纱线，其将腈纶纱线先后与  $\text{Cu}^+$ 、碱性绿 4 复合交联，产品对金葡萄球菌、MRSA、白葡萄球菌、白色念珠菌等 10 个菌种有抑菌功能，其可用作抗菌防臭的内衣裤、袜、鞋垫和医药工业、食品工业的工作服。

在日本专利平 3 - 136649、申请日：1989 年 10 月 24 日中公开了一种预防奶牛乳房炎的抗菌布。其将银离子与聚丙烯腈以配位键形式复合，产品对链球菌、葡萄菌等 6 种菌种有抑制作用，可用作擦拭奶牛乳房乳头以预防奶牛的乳房炎的抗菌布。

以上这些产品均有抗菌作用，但是抗菌谱不广、作用不明显，并且与本发明完全不同。纳米银抗菌柔性材料及其制造方法和应用

本发明的目的之一是提供一种抗菌柔性材料及其制造方法。

本发明的目的之二是提供一种纳米银抗菌柔性材料。

本发明的目的之三是提供一种纳米银抗菌柔性材料的制造方法。

本发明的目的之四是提供一种纳米银抗菌柔性材料的应用。

本发明的这些以及其它目的将通过下列详细说明和描述来进一步阐述。

在本发明的纳米银抗菌柔性材料中，在柔性材料的基本单元之间或基本单元之上附着有超微粒银，超微粒银的表面层是氧化银，核心为金属银，其粒径为 1 ~ 900 纳米；在柔性材料的基本单元之间或基本单元之上附着的超微粒银的量为 2 ~ 200 微克/厘米<sup>2</sup>，所述的基本单元可以是纤维间，纱线间或吸附微孔等。

在本发明的纳米银抗菌柔性材料中，所述的柔性材料可以是合成纤维、天然纤维构成的织物、纱线或纺织品，也可以是纸或其它具有吸附性的合成或天然材料。所述的天然纤维可以是棉、麻、丝、毛纤维和其它纤维，合成纤维可以是涤纶、腈纶、锦纶和其它纤维；可以将上述的合成纤维、天然纤维纺成纱线或织成纺织品，所述的纺织品可以是机织物、针织物和无纺织物；所述的其它具有吸附性的合成或天然材料可以是高分子吸附材料如海棉和无机矿物材料，如沸石、硅藻土等。

进一步的，本发明的纳米银抗菌柔性材料，其中柔性材料为无纺织物，该无纺织物可以由天然或合成纤维制成，在无纺织物的纱线之间或之上附着有超微粒银，超微粒银的表面层是氧化银，核心为金属银，其粒径为 1 ~ 900 纳米；如有必要，在无纺织物上还含有液体，液体量为无纺织物重量的 20 ~ 200 %，优选液体量为无纺织物重量的 40 ~ 100 %，所述的液体为水、有机溶剂以及水和有机溶剂的混合物，水可以是蒸馏水或其它医学上可接受的水，有机溶剂优选低级烷烃的一元醇，如乙醇等，当然所述的液体也可以是其它医学上可接受的添加剂。

本发明的纳米银抗菌柔性材料的制备方法，包括浸轧整理液、轧干、干燥等步骤，所述的浸轧整理液包括将排列整齐的柔性材料经导辊浸在处理液内，保持液面一定的高度，使柔性材料充分浸透。

进一步的，本发明的纳米银抗菌柔性材料的制备方法，还包括在干燥、制成产品后加入液体的步骤，加入的液体量为无纺织物重量的 20 ~ 200 %，优选液体量为无纺织物重量的 40 ~ 100 %。

在本发明的纳米银抗菌柔性材料的制备方法中，整理液含有：（以 200 公斤柔性材料计）

硝酸银 4 ~ 32 公斤, 氨水 12 ~ 45 升,  
加水至 1000 升。

进一步的, 在整理液中还可以加有 1 ~ 25 公斤葡萄糖。

在本发明的纳米银抗菌柔性材料的制备方法中, 整理液可以含有 (以 200 公斤柔性材料计):

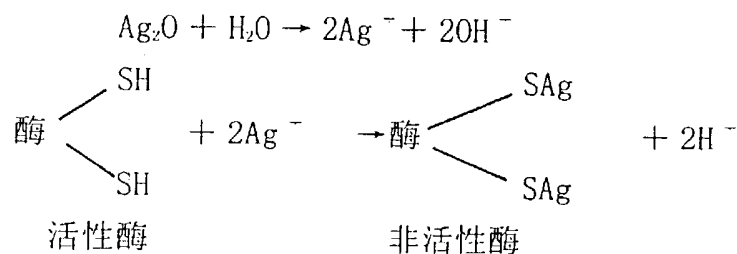
硝酸银 4 ~ 32 公斤, 氨水 12 ~ 45 升,  
氢氧化钠 0.6 ~ 3.2 公斤, 葡萄糖 0.2 ~ 11 公斤,  
硝酸 0.1 ~ 0.6 升, 余量为水 总计 1000 升。

本发明的纳米银抗菌柔性材料的制备方法, 包括将柔性材料浸轧整理液, 轧液率为 40 ~ 90 %, 然后在鼓风和抽风条件下用热风循环干燥, 时间为 1 ~ 6 分钟, 温度为 90 ~ 180 °C, 并保证充足的氧气。

本发明的纳米银抗菌柔性材料可以作为治疗烧烫伤的医用 (外) 材料和治疗外伤患者的皮肤感染和皮肤浅部真菌感染以及外科手术切口术后预防和治疗切口感染的材料; 也可以作为日常生活用品。

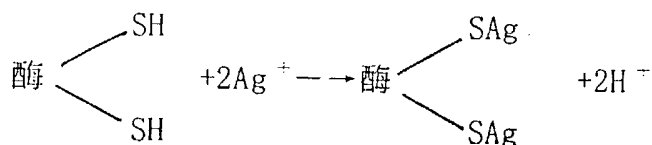
在本发明中, 如有必要, 还可以加上一些纺织业、造纸业和高分子吸附材料制造业以及无机材料制造业常规的处理方法, 包括前处理、粗处理、精加工、后处理等步骤; 当然也可以按实际情况, 包括结合本专业的常规知识省略一个或多个步骤, 但只要能制备出产品即可。

本发明产品的抑菌机理为:



$\text{Ag}^+$  易与带阴电的细菌蛋白中的巯基—SH 结合, 使一些细菌赖以生存的活性酶丧失活性, 从而达到抑菌效果。

在本发明中, 根据经典理论, 银具有较好的杀菌作用, 杀菌机理为:



银是比较稳定的物质, 基本不溶于水, 且本身的杀菌力及抗菌谱既没有那么强也没有那么广, 这在宏观世界中是不好解决的, 故必须向纳米科学的微观世界中寻求答案, 应用到临床对疾病的治疗和预防上。纳米银技

术是建立在量子化学、材料化学、生物化学三大基础学科上的产物，通过将银的材料尺度上的细微化，使其达到  $10^{-9}$  米的纳米量级，充分利用它的表面效应、小尺寸效应和利用它反映出的不同于宏观世界银的各种新的特异性质和效应，实现其长效性、广谱性、抗菌强、稳定性好、遇水功效不但不减弱，反而增强的特性和在杀灭致病菌的过程中，不受人体酸碱度的影响等等特性。同时银的渗透力加强，促进生肌收敛，发挥其治疗功能。由于其表面积大大增加，表面结构也发生较大变化，表面活性大大增强，并表现出极高的特异性功能，经检测，对致病菌的 MIC 为  $0.16 \sim 8.97$  毫克/毫升，MBC 为  $3.05 \sim 81.97$  毫克/毫升，其杀菌能力提高了 200 多倍。

应用纳米银技术制作出的纳米银无纺布在非移植于人体的医用功能性无纺布上具有广泛的应用前景，除可制作成各种抗菌敷料应用于人体体表、粘膜疾病外，同时还可预防疾病；另外，在人类生活、工作的各种抗菌性产品开发应用上更具广泛性，如制作成各种抗菌服、卧具、袜鞋等等纺织品、轻工产品和医院设备等。可以说，纳米银的应用，将使人类生活有一个质的提高，纳米银无纺布必将掀起一轮新的产业革命，必将促进医用功能性无纺布产业的迅速成长和发展。

本发明的纳米银抗菌柔性材料（以无纺布为例，代号为 WFB）经试验，各项指标如下：

#### 1、长效性：

经过以下 3 种方式处理后再与不经任何处理的 WFB 原品一起作体外抑菌试验，结果证实经处理的 WFB 与 WFB 原品其抑菌效果基本不变。

（1）洗涤 50 次，每次用肥皂手工搓洗，清水漂洗，共 50 次；

（2）洗涤 100 次，每次仅用清洗搓洗共 100 次；

（3）WFB 经 45 天的水浸泡（每天换水）。

#### 2、广谱性：

（1）WFB 的体外抑菌试验：

对 WFB 进行 MH 平板（或哥伦比亚琼脂平板或血平板）体外抑菌试验，菌株鉴定及药敏试验用法国生物梅里埃公司 Vitek — 32 微生物全自动分析仪。试验样品包括未作任何处理的 WFB 原品及经前述（1）、（2）处理的 WFB。体外抑菌试验的菌种包括革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、真菌和芽胞等共计 40 多个致病菌种。结果证明 WFB 对这 40 多个菌种都显示有明显抑菌功能，并且这 40 多个菌种除有少数几个是国际标准菌株，大多数是从患者分泌物中分离出来的菌株，其抑菌难度更大。

01.01.20

以上体外抑菌试验系由中国人民解放军全军医药试验中心微生物实验室等国内著名单位检测。

### WFB 抗菌纱线与 8 种抗菌药物的抑菌结果

菌 名 来 源		WFB 抗菌纱线与对照组抑菌直径						抗菌药物 MIC 法药敏结果						
		洗涤		洗涤		阴性		苯唑	氨苄	头孢	头孢	头孢	庆大	环丙
		未洗涤		红霉素										
		50 次	100 次	对照	四环	西林	唑啉							
金黄色葡萄球菌	ATCC25923	20	18	18	7	24	S	S	S	S	S	S	S	S
大肠埃希菌	ATCC25922	15	14	14	7	10		S	S	S	S	S	S	S
铜绿假单胞菌	ATCC27853	13	12	12	7	6						S	S	S
产气荚膜梭菌	CMCC(B)64606	10												
金黄色葡萄球菌 (MRSE) 分泌物		19	17	17	7	6	R	R	R	R	R	R	R	R
表皮葡萄球菌 (MRSE) 分泌物		20	17	17	7	6	R	R	R	R	R	R	R	R
化脓性链球菌	分泌物	11	8	8	7	6	S	S	S	S	S	S	S	S
淋病奈瑟菌	分泌物	11	10	10	7	31		S	S	S	S	S	S	S
大肠埃希菌	分泌物	17	15	15	7	6		R	R	R	R	R	R	R
阴沟肠杆菌	分泌物	10	8	8	7	11		R	R	R	R	R	R	R
产气肠杆菌	分泌物	15	13	13	7	6		R	R	R	R	R	R	R
铜绿假单胞菌	分泌物	17	15	15	7	6		R	R	R	R	R	R	R
嗜麦芽窄食单胞菌	分泌物	16	13	14	7	6		R	R	R	S	R	S	S
鲍曼不动杆菌	分泌物	15	12	12	7	19		R	R	R	S	S	S	S
肺炎克雷伯菌	分泌物	17	14	14	7	6		R	R	R	S	R	S	S
粘质沙雷菌	分泌物	18	13	14	7	6		R	R	R	R	R	S	S
费劳地枸橼酸杆菌	分泌物	13	10	10	7	6		R	R	R	R	R	R	R
雷积普罗维登菌	分泌物	15	13	13	7	6		R	R	R	S	R	S	S
亲水气单胞菌	分泌物	13	11	13	7	16		R	R	R	S	R	S	S
温和气单胞菌	分泌物	14	12	12	7	17		R	I	I	S	R	S	S
创伤弧菌	分泌物	19	17	17	7	6		R	R	R	S	I	S	S
奇异变形杆菌	分泌物	13	11	11	7	9		R	R	R	S	R	R	R
普通变形杆菌	分泌物	12	10	11	7	6		R	R	R	S	R	R	R
潘氏变形杆菌	分泌物	11	10	10	7	6		R	R	I	S	R	S	S



01.01.30

白色念珠菌	分泌物	23	21	21	7	6
热带念珠菌	分泌物	20	17	17	7	6
近平滑念珠菌	分泌物	21	20	20	7	6
光滑球拟酵母菌	分泌物	28	27	27	7	6

注：S：敏感      I：中介      R：耐药

## 2、WFB对耐药性致病菌具有优异的抑菌性能

将WFB和8个抗菌药物同时对28个致病菌作体外抑菌试验，结果显示WFB对28个菌种全部显示有明显的抑菌功能，红霉素仅对8个菌种有抑菌功能，苯唑西林（2个）、氨苄西林（4个）、头孢唑啉（4个）、头孢呋肟（4个）、头孢他啶（15个）、庆大霉素（6个）、环丙沙星（14个）。

实验证明WFB与这8个抗菌药物的体外抑菌试验比较，说明WFB对耐药性的菌种有明显优势的抑菌功能。

## 4、药代动力学研究

以豚鼠和家兔为试验对象，WFB对皮肤急性毒性试验、刺激试验、过敏试验。试验单位：南京军区总医院药理科。试验结果证明WFB无毒性、无刺激性、无过敏性。

## 5、临床验证

经过上述试验后已开展了临床验证，现已有：

（1）中国人民解放军南京总医院烧伤整形科作的50个烧伤病例的临床报告。

（2）江苏省人民医院普外科作的II类切口术后观察的临床报告。

（3）中国医学科学院皮肤病研究所作的皮肤浅部真菌的临床报告。

此外还有几家医院对植皮区、肿瘤切口术后观察、烧烫伤、皮肤溃疡观察等临床试验正在进行。

以下通过具体实施例来进一步说明本发明，但实施例仅用于说明，并不能限制本发明范围。

在本发明中，若非特指，所有的份、量均为以总重量为基础的重量单位。

### 例1

称取硝酸银7公斤，溶于380升水中，加入浓氨水26升，加水使其体积为1000升，并混合均匀；将购买得到的脱脂全棉无纺布充分浸透浸

轧整理液，轧液率为 60 %；轧干后的无纺布进入烘燥箱内用热风循环烘燥，时间为 4 分钟，温度为 130 °C，并保证充足的氧气；最后将经烘燥后的无纺布裁剪成需要的尺寸，灭菌后喷上织物重量 50 % 的蒸馏水，密闭包装。

#### 例 2

称取硝酸银 18 公斤，溶于 600 升水中，加入浓氨水 33 升，加水使其体积为 1000 升，并混合均匀。将购买得到的脱脂全棉无纺布充分浸透浸轧整理液，轧液率为 80 %；轧干后的无纺布进入烘燥箱内用热风循环烘燥，时间为 3 分钟，温度为 160 °C，并保证充足的氧气；最后将经烘燥后的无纺布裁剪成需要的尺寸，灭菌后喷上织物重量 60 % 的蒸馏水，密闭包装。

#### 例 3

称取硝酸银 13 公斤，溶于 530 升水中，加入浓氨水 22 升，取葡萄糖 2.8 公斤、溶于 100 升水中，加水使其体积为 1000 升，并混合均匀，其余方法同例 1。

#### 例 4

称取硝酸银 30 公斤，溶于 800 升水中，加入浓氨水 37 升，取葡萄糖 4.8 公斤、溶于 100 升水中，再加浓硝酸 0.25 升，氢氧化钠 0.9 公斤，加水使其体积为 1000 升，并混合均匀，其余方法同例 2。

#### 例 5

称取硝酸银 10 公斤，溶于 350 升水中，加入浓氨水 14 升，取葡萄糖 0.6 公斤、溶于 50 升水中，再加浓硝酸 0.35 升，氢氧化钠 1.8 公斤，加水使其体积为 1000 升，并混合均匀，其余方法同例 2。

#### 例 6

称取硝酸银 15 公斤，溶于 580 升水中，加入浓氨水 36 升，加水使其体积为 1000 升，并混合均匀；将购买得到的纸充分浸透浸轧整理液，轧液率为 60 %，轧液后的纸进入烘燥箱内用热风循环烘燥，时间为 2 分钟，温度为 80 °C，并保证充足的氧气，最后将经烘燥后的纸裁剪成需要的尺寸，灭菌后密闭包装。

#### 例 7

称取硝酸银 8 公斤，溶于 400 升水中，加入浓氨水 18 升，加水使其体积为 1000 升，并混合均匀；将购买得到的纸基无纺布充分浸透浸轧整理液，轧液率为 80 %，轧液后的纸进入烘燥箱内用热风循环烘燥，时间

为 3 分钟，温度为  $80^{\circ}\text{C}$ ，并保证充足的氧气，最后将经干燥后的纸裁剪成需要的尺寸，灭菌后喷上纸基无纺布重量 60 % 的消毒液，密闭包装。

例 8

除灭菌后喷上纸基无纺布重量 60 % 的浓度为 75 % 的乙醇外，其余同例 8。

例 9

除采用涤纶纤维基无纺布之外，其余同例 1。

例 10

称取硝酸银 28 公斤，溶于 800 升水中，加入浓氨水 38 升，加水使其体积为 1000 升，并混合均匀；将购买得到沸石研磨，使其粒径小于 30 微米，然后充分浸透整理液，之后再进入干燥箱内用热风循环干燥，时间为 6 分钟，温度为  $160^{\circ}\text{C}$ ，并保证充足的氧气，密闭包装。

例 11

称取硝酸银 10 公斤，溶于 520 升水中，加入浓氨水 36 升，加水使其体积为 1000 升，并混合均匀；将购买得到的脱脂全棉布充分浸透浸轧整理液，轧液率为 60 %；轧干后的脱脂全棉布进入干燥箱内用热风循环干燥，时间为 4 分钟，温度为  $130^{\circ}\text{C}$ ，并保证充足的氧气；最后将经干燥后的脱脂全棉布裁剪成需要的尺寸，灭菌后喷上织物重量 40 % 的蒸馏水，密闭包装。